

膜状冷凝初期过程的分子动力学模拟研究

孙杰, 何雅玲, 李印实, 陶文铨

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 采用分子动力学模拟方法,对氩蒸气在铂金属表面发生的膜状冷凝过程进行了研究.为保证冷凝过程在相对较长时间范围内持续稳定进行,提出了一种改进的气态分子补充方法.通过逐时对系统内局部温度及密度进行统计,获得了不同时刻的参数分布.结果显示:在模拟时间范围内,液膜厚度近似线性增加,壁面附近液相分子受固壁势能作用而呈现出密度振荡的“液体层状化”分布;液膜内产生温度梯度,固液界面处温度跳跃现象明显.考察了气体温度以及壁面润湿性变化产生的影响,结果表明:随着气体温度的升高,温度梯度以及温度跳跃均增大;液相密度略有下降,液体层状化区域的密度振荡范围略有减小,气液界面厚度增加;质量流率以及液膜厚度增长速率也都增大,反映出更大的气固温差加快了冷凝过程的进行,这一点与宏观规律一致.随着润湿性增强,液膜厚度增长加快,液体层状化区域内的密度振荡范围增加,液膜内温度梯度增大,温度跳跃大幅减小,冷凝过程得到显著强化.显然,近壁面区内的热传导对整个冷凝过程进行的速度具有重要影响.

关键词: 分子动力学;膜状冷凝;液膜;界面

中图分类号: TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)09-1087-05

Molecular Dynamics Study on Early Stage of Filmwise Condensation

Sun Jie, He Yaling, Li Yinshi, Tao Wenquan

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Filmwise condensation of argon vapor on a platinum surface was studied with molecular dynamics simulation method. An improved molecule supply method was proposed in order to keep the condensation in progress for a comparatively long time. The temporal profiles of local temperature and density were obtained statistically. The results show that the liquid film grows about linearly and there exists an oscillating distribution called ‘liquid layering’ near the solid wall. The temperature jump at the solid-liquid interface and the temperature gradient in the liquid film were observed. The effects of the vapor temperature and the solid wettability were also studied, and the results indicate that with the increase of the vapor temperature, the temperature gradient, the temperature jump, the thickness of the vapor-liquid interface, the mass flux, and the film growth rate all increase, while the amplitude of the layering region decreases slightly. This indicates that larger temperature difference will strengthen the condensation process, which agrees with the macroscopic phenomenon. The growth rate, the amplitude, and the temperature gradient increase but the temperature jump decreases distinctly when the solid wall becomes more wettable. It can be concluded that the wall neighboring region, where the contact thermal resistance exists, has a dominant effect on the condensation process.

Keywords: molecular dynamics; filmwise condensation; liquid film; interface

凝结换热在工程实际中有着广泛的应用,研究凝结换热表面的冷凝过程,对了解凝结机理以及指导换热器强化都具有重要的意义.金属表面发生的气体冷凝过程在工程应用中普遍存在,对其研究更具有实际意义. Maruyama^[1]对由高低温固壁及其间的气液部分组成的系统进行了模拟,着重对固-液接触面的性质以及接触热阻进行了研究. Yi^[2]模拟了液体薄层在高温固壁上被加热蒸发的过程,并在该过程中验证了 Leidenfrost 现象. 上述学者采用分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟方法的研究结果,对于相变过程的深入理解都具有重要意义.但是,这些模拟系统尺寸微小,使得模拟结果很难与宏观现象进行直接对照.

由于 MD 模拟本身研究对象尺度的局限性,要想获得较大尺度的模拟结果,庞大的计算量是一个重要的制约因素,而通常的 MD 模拟过程中分子数(决定计算量的主要因素)始终不变,即所有分子始终参与计算. 本文提出了一种改进的分子补充方法,在模拟过程中实时、合理地增加参与计算的分子数,有效提高了计算效率,并采用该方法对氩蒸气在铂金属表面发生的膜状冷凝过程进行了研究,获得了局部温度、密度等热力学参数的分布以及温度跳跃、气液界面厚度变化等界面现象,同时考察了气体温度与壁面润湿性变化对上述参数分布以及冷凝现象的影响.

1 模拟方法

1.1 势能函数

本文选用的工质为氩气,采用改进的 Lennard-Jones (L-J) 双体势能模型^[3],可以保证在分子间距趋近截断半径时,函数值与一阶导数值均趋近于 0. 该势能模型的表达式为

$$U(r) = 4\epsilon_{\text{Ar-Ar}} \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r} \right)^6 \right] + \left[6 \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r_c} \right)^{12} - 3 \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r_c} \right)^6 \right] \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 - 7 \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r_c} \right)^{12} + 4 \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r_c} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

式中: U 为势能; r 为分子间距; $\epsilon_{\text{Ar-Ar}} = 1.65 \times 10^{-21}$ J 与 $\sigma_{\text{Ar-Ar}} = 0.34$ nm 分别为能量与长度的特征参数; r_c 为截断半径,取为 $3.5\sigma_{\text{Ar-Ar}}$.

本文所研究的问题还涉及流-固粒子间的作用,作用势仍然采用形式如式(1)的公式,但能量与长度特征参数变为 $\epsilon_{\text{Ar-Pt}} = 0.89 \times 10^{-21}$ J 与 $\sigma_{\text{Ar-Pt}} = 0.31$ nm. 另外,为考察壁面润湿性的影响,在式中加入调节系数 α ,即

$$U(r) = 4\alpha\epsilon_{\text{Ar-Pt}} \left\{ \left[\left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Pt}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Pt}}}{r} \right)^6 \right] + \right.$$

$$\left. \left[6 \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Pt}}}{r_c} \right)^{12} - 3 \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Pt}}}{r_c} \right)^6 \right] \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 - 7 \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Pt}}}{r_c} \right)^{12} + 4 \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Pt}}}{r_c} \right)^6 \right\} \quad (2)$$

1.2 系统模型

系统为长方体控制盒,由流体区和固体区两部分构成,如图 1 所示. 坐标原点定在系统几何中心,各方向尺寸为 $l_x \times l_y \times l_z = 4.4 \text{ nm} \times 4.4 \text{ nm} \times 44.2 \text{ nm}$,比例约为 1:1:10,这样的几何尺寸保证了 z 方向两端不会相互影响. 模拟时间步长 $\delta t = 0.005 \text{ ns}$.

为真实反映固体原子的晶体排布结构及晶格振动特性,采用“影像法”^[1-2,4]实现恒温固壁条件,固壁的布置方式如图 1 所示. 壁面由铂原子组成,按照面心立方(FCC)结构排布 3 层,其(111)晶面与 z 轴垂直,称为“真实”原子. 为模拟半无限大的固体区域,真实原子下方布置 2 层“影像”原子,其中下层固定. 原子之间存在弹性势,弹性系数见图 1.

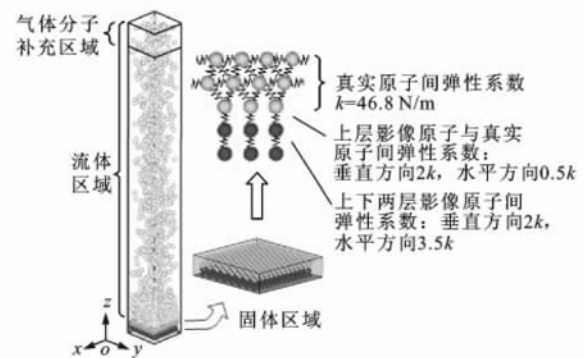


图1 系统模型及“影像法”示意图

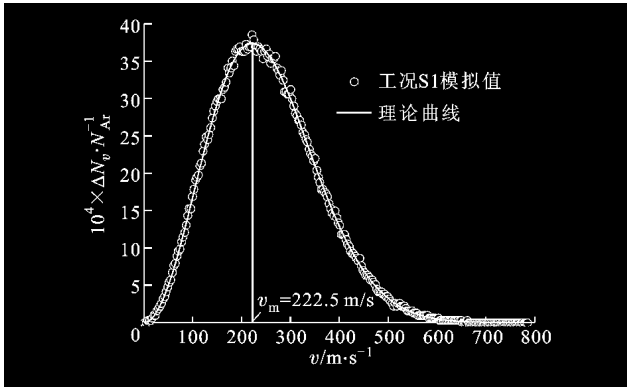
1.3 模拟过程

(1)初始时刻,1 080 个氩分子按照 FCC 方式均匀布置于整个流体区域中,初始气体密度为 84.75 kg/m^3 . 在最初的 0.5 ns 中,温度、密度等参数呈现出均匀稳定的分布,同时气体分子速率分布满足对应温度条件下的麦克斯韦分布律,结果如图 2 所示,其中 v_m 为最概然速率. 上述参数分布表明系统达到了温度 T_g 下的平衡状态. 该过程记为过程 I. 在此过程中,当 $z = -22.1 \text{ nm}$ 时采用恒温($T_{w,1} = T_g$)固壁条件,其余边界均采用周期性边界条件.

(2)随后,当 $z = 22.1 \text{ nm}$ 时采用镜面边界条件, $z = -22.1 \text{ nm}$ 时采用恒温($T_{w,2} = T_w, T_w < T_g$)固壁条件,冷凝过程开始. 在该过程中,每 0.5 ns 对有关的物理量进行统计和记录. 该过程记作过程 II.

1.4 分子补充方法

在过程 II 中,欲对膜状冷凝过程进行较长时间的观察,需要大量的气体分子才能得以持续进行,而



N_{Ar} 为氩分子总数; ΔN_v 为速率介于 v 到 $v+\Delta v$ 之间的氩分子数
图2 速率分布模拟值与理论值比较

如果从模拟初始时刻就使所有气体分子参与计算并不经济,因而需要在冷凝过程中实时进行气体分子补充,以使膜状冷凝过程可以得到维持.本文参考Meland^[5]使用的分子移除、插入方法,提出了适合于模拟系统的分子补充方法(见图3),补充区域的厚度为 $l_c/10$ (见图1),具体实施过程如下:

- (1)根据补充区域内气体密度是否降低,判断系统是否需要补充,若是则执行(2),若否则跳至(7);
- (2)按照等概率分布在补充区域内产生一组随机坐标,对应点记为 P ;
- (3)找到距离 P 点最近的4个气体分子坐标,计算由其组成的空间四边形的几何中心并记为 O ,计算这4个分子到 O 点的距离,分别记为 d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 ;
- (4)若判断条件① $d_1 \sim d_4$ 中的最小值 $d_{\min} > l_{\text{set}}$,②本子程序循环次数 $N \leq 500$ 均得到满足,则执行(5),否则跳至(6);
- (5)将气体分子补充在 O 处,退出子程序;
- (6)若 $d_{\min} < l_{\text{set}}$ 同时 $N \leq 500$,则重新设定 $l_{\text{set}} = 0.95^n l$ (n 为 $N/100$ 的整数部分)并跳至(2),若 $N > 500$,则执行(7);
- (7)放弃补充,退出子程序.

对上述算法描述需要说明的是:

- (1) l 为由气体密度所得到的分子平均间距,每

次进入子程序前将其赋值给 l_{set} ,显然, l_{set} 可能出现的最小值为 $0.95^5 l \approx 0.77l$,所以该算法可以保证补充分子坐标的合理性,尽可能地避免了由于分子间距过小引起巨大的排斥力导致的分子坐标溢出;

(2)最大循环数500的设定是为了避免当前时间步内因难以找到合适的补充位置而使子程序一直处于循环的情况出现;

(3)为保证补充分子的平均温度维持在 T_g ,每个补充分子的速度分量均从 T_g 温度下对应的高斯分布中随机采样得到.

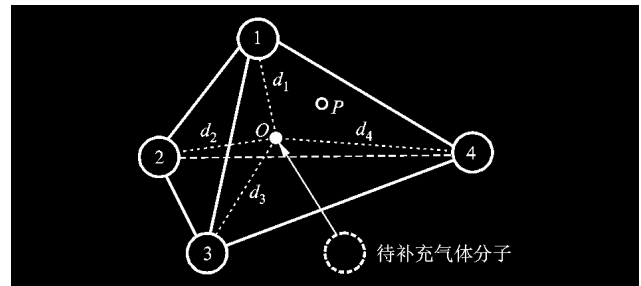


图3 气体分子补充方法示意图

2 计算结果与讨论

为研究膜状冷凝过程中温度与密度的分布和变化,将系统沿 z 方向进行400等分并逐层统计平均,开展了如表1所示不同工况的模拟.

2.1 冷凝过程中参数分布的变化

过程I中,少量气体分子由于吸附作用而被束缚在壁面附近.当模拟进入过程II时,这些分子与固壁周围的气体分子迅速在固壁表面形成微液膜.之后,随着冷凝过程的继续进行,大量气体分子在液膜表面发生相变,其厚度不断增加,如图4所示.近壁面区密度分布呈现出层状有序的振荡分布特点,称作“液体层状化”,该区域厚度可以达到2~3 nm,形成的原因是该区域内的液体分子同时受到来自流、固粒子的共同势能作用,且前者占主导地位,固

表1 各工况参数及模拟结果

| 工况 | T_w/K | T_g/K | α | $\Delta T/K$ | $\partial T \cdot (\partial z)^{-1}/K \cdot \text{nm}^{-1}$ | $q_m/\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ | $v_d/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | d/nm |
|----|---------|---------|----------|--------------|---|---|------------------------------------|---------------|
| S1 | 100.7 | 120 | 1.0 | 7.2 | 2.01 | 1 219.8 | 0.96 | 1.71 |
| S2 | 100.8 | 140 | 1.0 | 11.3 | 2.27 | 1 240.0 | 1.14 | 2.29 |
| S3 | 101.0 | 160 | 1.0 | 12.1 | 2.45 | 1 294.6 | 1.18 | 2.47 |
| S4 | 100.9 | 180 | 1.0 | 13.3 | 2.49 | 1 478.1 | 1.33 | 3.52 |
| S5 | 100.8 | 120 | 0.6 | 19.2 | 0.84 | 596.4 | 0.49 | 1.53 |
| S6 | 100.9 | 120 | 1.4 | 1.9 | 2.77 | 1 357.4 | 1.20 | 1.59 |

体原子排布的规律性致使液体分子趋于停留在等势平面上,因而呈现出层状排布的特点.随着液体与固壁距离的增加,液体分子的势能作用逐渐占据主导地位,致使液体分子分布恢复至无序状态.另外,密度分布也显示出气液界面厚度 d 在液膜增厚的过程中基本保持不变,对于工况 S1 约为 1.71 nm.

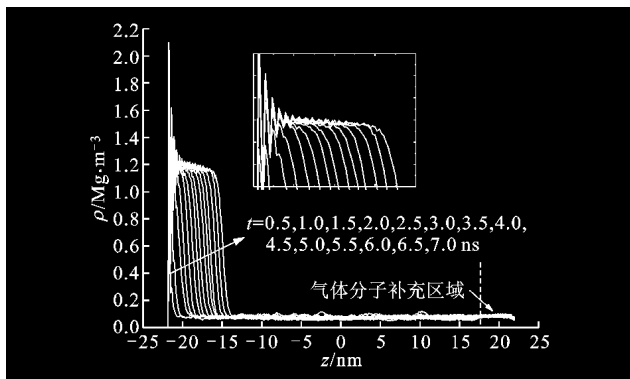


图4 不同时刻的密度分布(S1 工况)

本文定义两相区与气相区的分界面为液膜表面,不同时刻的气液界面位置如图5所示,近似呈线性分布,则液膜厚度平均增长速率可以通过对界面位置进行线性拟合获得.需要说明的是,由于本文的模拟时间范围相对于宏观尺度很小(7 ns),所以尽管增长速率绝对数值较大,但在模拟时间内厚度始终处于纳米量级.同时,该过程中所呈现出来的线性增长特征并不会长时间保持,因为随着液膜厚度增加,导热热阻的增大将成为阻碍凝结进一步进行的重要原因.若保持模拟条件恒定,当时间足够长时,冷凝进行将无限缓慢,系统最终会达到一个近似平衡的状态.所以,本文的模拟可以理解为冷凝过程的初期阶段,与宏观现象之间并不矛盾.

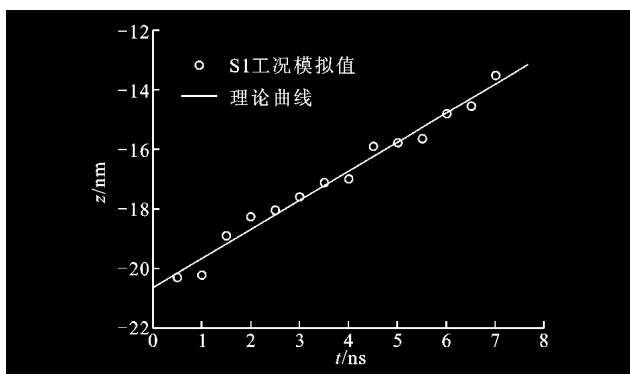


图5 液膜表面位置随时间的变化

随着液膜厚度的增加,液相内温度整体下降,但温度梯度基本保持不变.当模拟进行到约 5.5 ns 后,液膜内温度基本稳定,温度跳跃现象明显,如图6所示.

由于模拟中气相密度始终维持恒定,则根据质

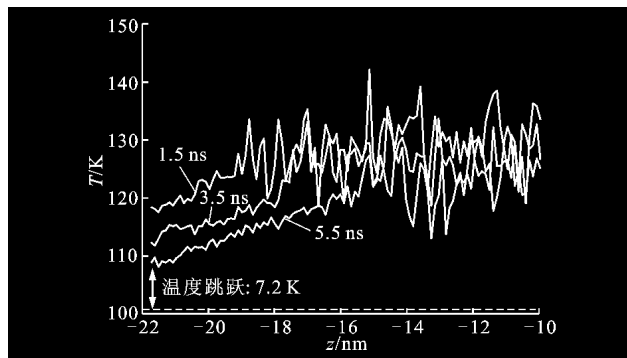


图6 不同时刻局部温度分布(S1 工况)

量守恒,补充分子质量流率 q_m 应与凝结质量流率对应,可以作为一个表征凝结进行快慢的指标.图7显示系统内流体分子数目随时间近似线性增加,这与密度变化所呈现出的线性规律相对应.

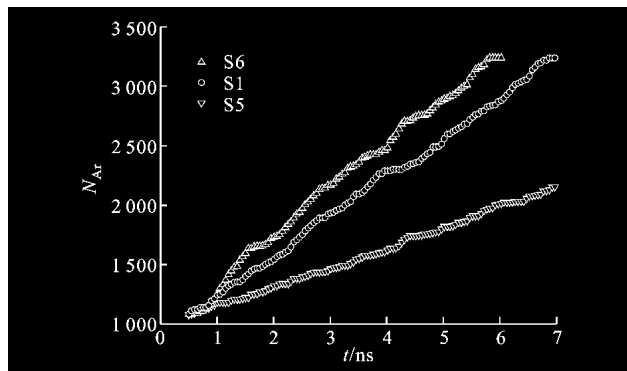


图7 不同 α 时流体分子数目随时间的变化

2.2 气体温度变化产生的影响

保持 $T_w = 100$ K, T_g 在 140 K~180 K 间变化,对应工况 S2~S4,局部温度和密度分布如图8所示.从图中可以看出:随着气体温度的升高,液膜内温度梯度以及固液界面处的温度跳跃有所增加;液相密度略有下降,液体接触层内的密度振荡范围略有减小,气液界面厚度明显增大.产生上述变化是由于温度升高后,流体分子更加活跃、热运动加剧所致.另外,质量流率 q_m 及液膜厚度增长速率 v_d 也随着气体温度的升高而增大,反映出更大的气固温差加快了冷凝过程的进行,与宏观规律一致(具体数据参见表1).

2.3 润湿性变化产生的影响

保持 $T_w = 100$ K, $T_g = 120$ K,改变 α 为 0.6(润湿性弱)与 1.4(润湿性强),则系统内流体分子数目随时间的变化如图7所示.从图中可以看出:由于壁面润湿性的影响,流体分子数目发生了显著的变化,质量流率随 α 增加而显著增大;润湿性越强,则冷凝进行越快,但仍然保持近似线性增长.

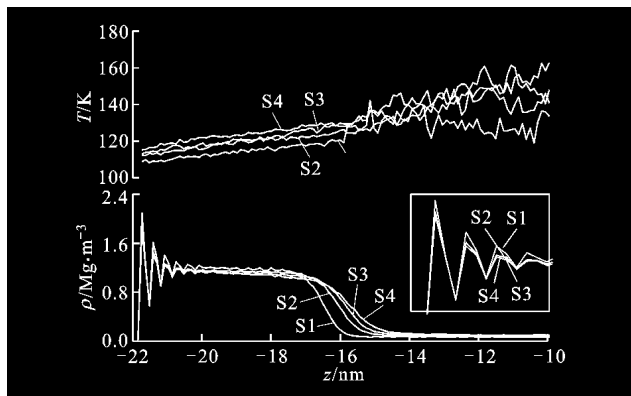
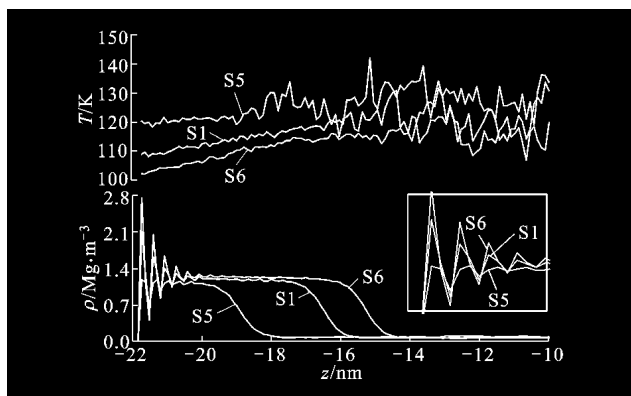
图8 不同气体温度时局部温度和密度分布($t=5.5$ ns)

图9显示,润湿性越强,则近壁面处的层状化区域内密度振荡幅值越大,液相分子与壁面接触更加紧密,即单位接触面积上有更多液、固粒子间的能量交换和传递,从而加强了冷凝过程.随润湿性增强,液膜内的温度梯度相应增加,温度跳跃减小,即液膜内固体端温度更接近壁面温度,显然这也是由于液相分子与壁面接触更加紧密所致(具体数据参见表1).

图9 不同 α 时的局部温度和密度分布($t=5.5$ ns)

模拟过程中,气体携带的热量以及相变潜热最终都会通过液膜以导热的方式传递给固体,从而将热量散失.由于壁面润湿性只对近壁面区域内的“流体层状化”区有较大影响,而随着到壁面距离的增大,影响便迅速减弱,因而可以推断:壁面润湿性增强使层状区内的流体分子排布更加致密有序,加强了导热,尤其是缩小了壁面与紧邻的一层液相分子间的温度跳跃,从而减小了接触热阻,强化了穿越固-液相界面的导热过程,加快了整个冷凝过程的进行.

3 结论

(1)本文提出了一种改进的分子补充算法,可以

实现在指定区域内补充分子的功能.算法具备一定的健壮性,在保证对系统无明显影响的前提下减少了实时参与计算的分子数目,从而有效提高了模拟计算效率.

(2)液膜厚度的增加近似呈线性.由于固体壁面作用,在壁面附近会出现密度振荡的“液体层状化”区域.液膜内温度以及温度梯度在模拟进行到一定时间后趋于稳定,温度跳跃现象明显.

(3)对于相同的固体壁面温度,随着气体温度的上升,温度梯度以及温度跳跃均增大,液相密度略有下降,液体层状区内的密度振荡范围略有减小,气液界面厚度明显增大,气相区内质量流率以及液膜厚度增长率也随着气体温度的升高而增大,反映出更大的气固温差加快了冷凝过程的进行,与宏观规律一致.

(4)保持气体温度与壁面温度不变,则随着壁面润湿性增强,液膜厚度增长率大幅增加,液体层状区内的密度振荡范围增加,液膜内温度梯度增大,温度跳跃显著减小.通过分析可以发现,润湿性的增强对近壁面区域产生了显著影响,进而强化了冷凝过程,发生在该区域内的热传导是制约冷凝过程进行速度的重要因素.

参考文献:

- [1] Maruyama S, Kimura T. A study on thermal resistance over a solid-liquid interface by the molecular dynamics method [J]. *Thermal Science & Engineering*, 1999, 7(1): 63-68.
- [2] Yi P, Poulidakos D, Walther J, et al. Molecular dynamics simulation of vaporization of an ultra-thin liquid argon layer on a surface [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(10): 2087-2100.
- [3] Stoddard S D, Ford P J. Numerical experiment on the stochastic behavior of a Lennard-Jones gas system [J]. *Physical Review: A*, 1973, 8(3): 1504-1512.
- [4] Maruyama S. *Advances in numerical heat transfer: vol 2 molecular dynamics method for microscale heat transfer* [M]. New York: Taylor & Francis, 2000: 189-226.
- [5] Meland R, Frezzotti A, Ytrehus T, et al. Nonequilibrium molecular-dynamics simulation of net evaporation and condensation, and evaluation of the gas-kinetic boundary condition at the interphase [J]. *Physics of Fluids*, 2004, 16(2): 223-243.

(编辑 荆树蓉)